

Now charging Subaccount 08935-220001

FILE SEARCHED:

Selected file: JAPIO

COPYRIGHT (C) JAPANESE PATENT OFFICE (JPO)

Published unexamined Japanese patent applications  
from October 1976 thru July 2000 (PD=2000-07).

JP priority dates for records added since Jan 2000 are unreliable.

Correct PR dates for these records are available in the PLUSPAT database.

ENGLISH ABSTRACT OF JP 2000-106187

1/1 JAPIO - (C) JPO

Patent number - JP 2000106187 A 20000411 [JP2000106187]  
Title - NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY  
Inventor(s) - NARUMI KEISUKE  
Patent Assignee - TOSHIBA BATTERY CO LTD  
Application - JP27908098 19980930 [1998JP-0279080]  
Main Int. Class - H01M-004/62  
Secondary Int. Cl - H01M-004/02 H01M-004/58 H01M-010/40  
Abstract - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high charging and  
discharging efficiency, an superior cycle characteristic,  
and compatibility with a nickel - cadmium battery, by  
constituting a positive electrode of an active material  
of  $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ , a conducting material of vapor-phase  
carbon fiber, and a binder.  
- SOLUTION: A positive electrode 2 is obtained by  
pressure-forming a mixture including an active material  
of  $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ , a conducting material made of a  
vapor-phase carbon fiber, and a binder. The vapor-phase  
carbon fiber 5-10 vol.%, having a diameter of 0.1-0.5  
.mu.m and the length of 10-100 .mu.m, is included into  
the active material, in order to prevent lowering of  
charging efficiency and maintain a cycle characteristic.  
The potential of the active material  $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$  is 1.5  
V with the  $\text{Li}^+/\text{Li}$  potential as the reference, and the  
potential of a carbon material which is a negative  
electrode material is about 0 V on with the  $\text{Li}^+/\text{Li}$   
potential as the reference, consequently the secondary  
battery having an operating potential of 1.5 V is  
obtained. The battery presents a high discharge  
maintenance ratio in spite of repeated charges and  
discharges, and the crystal structure will not change  
even under the overcharged condition. Further, the  
vapor-phase carbon fiber has high resistance against  
expansion and contraction, low water absorption, and  
superior conductivity.  
- COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-106187

(P2000-106187A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	4/62 Z 5 H 0 2 9
	4/02		4/02 C
	4/58		4/58
	10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-279080

(22)出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 成海 恵介

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

Fターム(参考) 5H029 AJ00 AJ03 AJ05 AK03 AL06

AM01 AM02 AM03 AM04 AM06

AM07 BJ03 DJ08 DJ15 EJ04

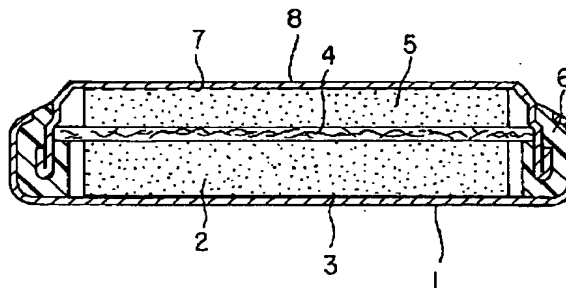
EJ12 HJ02 HJ07

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 優れた充放電効率やサイクル特性を有する  
1. 5 Vの作動が可能な非水電解液二次電池を提供する  
ものである。

【解決手段】 活物質としての $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 、導  
電材および結着材を含む正極と、リチウムイオンの吸蔵  
・放出が可能な炭素材料を含む負極と、非水電解液とを  
具備し、前記導電材は、気相法炭素繊維であることを特  
徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質としての $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ 、導電材および結着材を含む正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能に炭素材料を含む負極と、非水電解液とを具備し、

前記導電材は、気相法炭素繊維であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記気相法炭素繊維は、前記活物質に対して5～10体積%の割合で含有されることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、各種のポータブルな電気・電子機器の多様化、小型化、軽量化の進展に伴い、その駆動源として用いられる二次電池に対しても多様化、小型化、軽量化が要望されている。

【0003】前記二次電池としては、従来より作動電圧が1.5V級のニッケルカドミウム二次電池が知られている。しかしながら、ニッケルカドミウム二次電池は電解液が水溶液であるため、使用環境の温度によって十分な電流を取り出せないという問題があった。例えば、使用環境が0℃より低くなると、電解液の凍結等が生じて電流を取り出すことが殆ど不可能になる。また、長期安定性も劣る。

【0004】これに対し、有機溶媒を含む非水電解液を用いる非水電解液二次電池の研究、開発が最近、盛んに行なわれており、リチウム二次電池として実用化されている。この非水電解液二次電池は、一般に高エネルギー密度を有し、かつ貯蔵・保管時における自己放電も少なく、さらに環境温度が-20～60℃という広い範囲で電流を取り出すことができるという利点を有する。

【0005】しかしながら、前記非水電解液二次電池は電解液が水溶液である二次電池に比べて単位面積当たりの充電電流の最大値が小さいという問題があった。これは、駆動源としての二次電池の小型化が要望されている現状において、水溶液系の二次電池に比べて不利になる。

【0006】具体的には、二次電池がコイン型である場合、電池反応に寄与する反応面積は非常に小さくなるため、微小電流しか流すことができないことになる。仮に、大電流で充電を行なうと活物質の利用率の低下や充放電サイクル寿命特性の劣化を招く。

【0007】前記非水電解液二次電池の正極活物質としては、例えば五酸化バナジウム、マンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物等が検討され、その一部が実用化されている。

【0008】しかしながら、前述した正極材料はいずれもリチウムの標準単極電位（以後、 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 電位と称す）を基準にして3.0～4.0V前後の放電電位を示すため、これらの材料を用いたリチウム二次電池はその作動電位が1.5Vにならず、前述したニッケルカドミウム二次電池と互換することが困難である。

【0009】ところで、スピネル型結晶構造を有する材料のうち、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ で示される材料の放電電位は $\text{Li}^+/\text{Li}$ 電位に対して1.5V付近にあることが知られている。特に、 $x=4/3$ 、 $y=5/3$ の材料、つまり $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_2$ の放電電位は $\text{Li}^+/\text{Li}$ 電位を基準にして1.5Vを示すことが知られている。このような $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_2$ 材料は、充放電を100サイクル以上繰り返しても、95%以上の放電維持率を示す。また、 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 電位に対して3.0V以上の電位を印加する過充電状態にあっても、その結晶構造の変化が起こらない特性を有する。このため、前記材料は長寿命のリチウム二次電池の電池材料として期待されている。

【0010】このようなことから、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ を用いたリチウム二次電池が提案されている。例えば、特開平6-275263号公報には $\text{Li}^+/\text{Li}$ 電位に対して2.0V以上の放電電位を示す正極および負極に前記 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ を用いたリチウム二次電池が開示されている。また、特開平7-320784号公報には $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ や $\text{LiMnO}_2$ を正極材料として用い、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_2$ または $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ を負極材料として用いることが開示されている。

【0011】しかしながら、前述した公開公報に開示された発明は $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ をいずれも負極材料として用いており、しかも正極活物質の特性が電池性能を強く規制するため、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ が持つ充放電サイクル寿命、過充電特性、充放電時の電位変化の平坦性等の優れた特性を十分に生かせないという問題があった。

【0012】なお、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ を正極に用いたリチウム二次電池の場合には、理論的に前記 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ の働きによって優れた過充電特性を発揮できることが期待されているものの、未だ実用化されていない。これは、次のような理由によるものと考えられる。

【0013】例えば、負極としてリチウム箔を用いた場合、充放電の繰り返しによりリチウム箔が微細化したり、リチウム箔の表面にリチウムの樹枝状突起が成長してそれがセパレータを突き破って正極と接触して内分短絡を発生したり、電池の充放電サイクル特性の劣化を招き、電池寿命を短くする。

【0014】このような問題に対して $\text{Li}-\text{Al}$ 合金を負極に用いることが知られている。しかしながら、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金の放電電位は $\text{Li}^+/\text{Li}$ 電位を基準にして約0.4Vであるため、結局そのリチウム二次電池の作動電圧は1.1V（1.5V-0.4V）程度になってしまい、1.5V系電池として不適切になる。

【0015】一方、リチウム二次電池に用いられる正極としては、活物質と例えばカーボンブラックのような導電材と例えばポリテトラフルオロエチレンのような結着材とを所定の割合で混練して調製し、成形して偏平状にした、いわゆる正極合剤が知られている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、正極合剤の導電材としてカーボンブラックを用いたリチウム二次電池はサイクル特性等において必ずしも十分に満足するものではなかった。

【0017】本発明は、優れた充電効率とサイクル特性を有する1.5Vの作動が可能な非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる非水電解液二次電池は、活物質としての $Li_{1-x}Ti_{1-x}O_4$ 、導電材および結着材を含む正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能に炭素材料を含む負極と、非水電解液とを具備し、前記導電材は、気相法炭素繊維であることを特徴とするものである。

【0019】前記気相法炭素繊維は、前記活物質に対して5～10体積%の割合で含有されることが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる非水電解液二次電池を図1を参照して詳細に説明する。

【0021】例えばステンレス鋼製の正極缶1内には、正極2が収納されている。この正極2が接する前記正極缶1の内面には、コロイダルカーボンのような集電体3が被覆されている。セパレータ4は、前記正極2上に配置されている。前記セパレータ4には、非水電解液が含浸保持されている。負極5は、前記セパレータ4上に配置されている。前記正極缶1の開口部には、絶縁ガスケット6を介して負極缶7が設けられており、この負極缶7および前記正極缶1のかしめ加工により前記正極缶1および前記負極缶7内に前記正極2、セパレータ4および負極5が密閉されている。なお、前記負極5が接する前記負極缶7の内面はエキスパンドメタルのような集電体8が配置されている。

【0022】次に、前記正極2、負極5およびセパレータ4および非水電解液について詳細に説明する。

【0023】(1) 正極2

この正極2は、 $Li_{1-x}Ti_{1-x}O_4$ からなる活物質と、気相法炭素繊維からなる導電材と、結着剤とを含む混合物を加圧成形することにより作製される。

【0024】前記気相法炭素繊維は、径が0.1～0.5 $\mu m$ 、長さが10～100 $\mu m$ であることが好ましい。

【0025】前記気相法炭素繊維は、前記活物質に対して5～10体積%の割合で含有することが好ましい。前記気相法炭素繊維の割合を5体積%未満にすると、充電

効率が低下する恐れがある。一方、前記気相法炭素繊維の割合が10体積%を超えると二次電池のサイクル特性が低下する恐れがある。

【0026】前記結着材としては、例えばポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。

【0027】(2) 負極5

この負極5は、リチウムを吸蔵・放出する炭素質材料、導電剤および結着剤からなる混合物を加圧成形することにより作製される。

10 【0028】前記炭素質材料としては、例えば人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素、コークス、樹脂焼成体、メソフェーズ小球体、メソフェーズ系ビッチ等を用いることができる。

【0029】前記導電材としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等を用いることができる。

【0030】前記結着剤としては、例えばスチレン・ブタジエンラテックス(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDE)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン3元系共重合体、ポリトリフルオロエチレン(PTFE)、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体等を用いることができる。

【0031】(3) セパレータ4

30 このセパレータ4は、例えばポリプロピレン不織布、微孔性ポリエチレンフィルム等からなる。

【0032】(4) 非水電解液

この非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解した組成を有する。

【0033】前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。これらの溶媒は、1種または2種以上の混合物の形態で用いることができる。

【0034】前記電解質としては、例えばホウフッ化リチウム( $LiBF_4$ )、六フッ化リン酸リチウム( $LiPF_6$ )、過塩素酸リチウム( $LiClO_4$ )、六フッ化砒素リチウム( $LiAsF_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $LiCF_3SO_3$ )、塩化アルミニウムリチウム( $LiAlCl_4$ )、リチウムフルオロメ

タンスルホン酸イミド  $[LiN(CF_3SO_2)_2]$  から選ばれる1種または2種以上のリチウム塩を挙げることができる。

【0035】前記電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5～1.5モル/lとすることが望ましい。

【0036】以上説明した本発明に係わる非水電解液二次電池は、活物質としての  $Li_{1-x}Ti_{1-x}O_4$ 、導電材としての気相法炭素繊維および結着材を含む正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料を含む負極と、非水電解液とを備えた構造を有する。

【0037】このような構成によれば、正極活物質である  $Li_{1-x}Ti_{1-x}O_4$  は  $Li^+/Li$  電位を基準にして1.5Vであり、負極材料である炭素材料は  $Li^+/Li$  電位を基準にして約0Vであるため、作動電位が1.5V系の二次電池を実現できる。

【0038】また、前記正極活物質である  $Li_{1-x}Ti_{1-x}O_4$  は充放電の繰り返し時において高い放電維持率を示し、かつ過充電状態にあっても、その結晶構造の変化が起こらない特性を有する。

【0039】さらに、前記導電材としての気相法炭素繊維は膨張・収縮に対する強度が高く、水分吸着がファーンズブラックのような従来使用されている導電材に比べて低く、かつ電気導電性が優れている。その結果、この導電材を含む正極は充填密度の向上と非水電解液の浸透性の改善が図られるため、充電効率とサイクル特性が向上された非水電解液二次電池を実現できる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0041】（実施例1）

<正極の作製>まず、水酸化リチウム ( $LiOH$ ) と酸化チタン ( $TiO_2$ ) とをモル比が4:5になるように混合し、その混合物を窒素雰囲気中、800℃で24時間焼成することにより  $Li_{1-x}Ti_{1-x}O_4$  を合成した。

【0042】次いで、得られた  $Li_{1-x}Ti_{1-x}O_4$  粉末（活物質）に平均径0.2μm、長さ40～50μmの気相法炭素繊維（黒鉛化品）、ポリテトラフルオロエチレン粉末を配合した。なお、前記気相法炭素繊維は前記活物質に対して10体積%配合し、前記ポリテトラフルオロエチレン粉末は前記活物質に対して5体積%配合した。前記混合物を攪拌した後、得られた混合物を5トン\*

\* /cm<sup>2</sup> で直径16mm、厚さ0.9mmのペレット状に加圧成形した。つづいて、このペレットを150℃で5時間乾燥して正極を作製した。

【0043】<負極の作製>メソフェーズピッチを原料とするピッチ系炭素繊維を細かく粉碎し、2800℃の温度で焼成して炭素粉末を得た。つづいて、前記炭素粉末95重量部とスチレン・ブタジエンゴム5重量部とを混合、攪拌した後、得られた混合物を5トン/cm<sup>2</sup> で直径16mm、厚さ0.7mmのペレット状に加圧成形し、さらに150℃で5時間乾燥した。ひきつづき、このペレットにリチウムを電解液に浸させることにより負極を作製した。

【0044】次いで、前記正極を内面にコロイダルカーボンを集電体として被覆したステンレス鋼からなる正極缶に収納し、かつ前記負極を内面に直径10mm、厚さ0.05mmのニッケル製エキスパンドメタルを配置したステンレス鋼からなる負極缶に収納し、さらにこれら正負極間にホウフッ化リチウムをエチレンカーボネート (EC) およびγ-ブチロラクトン (γ-BL) の混合溶媒（混合体積比率1:2）に1.0モル/l溶解した組成の非水電解液が含浸されたポリプロピレン不織布からなるセパレータを配置することにより前述した図1に示す構造の外径20mm、厚さ0.5mmのコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

【0045】（比較例1～3）正極の導電材として下記表1に示すものを用いた以外、実施例1と同様で、前述した図1に示す構造の3種のコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

【0046】得られた実施例1および比較例1～3の二次電池について、組み立て後に20℃で7～14日間エージングを行なった。なお、エージング後の開回路電圧は3.2Vであった。

【0047】エージング後の各二次電池について、20℃にて充電電流0.5mAで2.5Vまで充電させた後、放電電流0.5mAで0.5Vまで放電させる充放電を繰り返し、放電容量が初期の放電容量の50%になるまでの充放電回数（サイクル数）を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0048】

【表1】

	導電材	サイクル数 (回)
実施例1	気相法炭素繊維	218
比較例1	ケッチェンブラック	98
比較例2	アセチレンブラック	110
比較例3	ファーンズブラック	102

【0049】前記表1から明らかなように導電材として気相法炭素繊維を含む正極を備えた実施例1の二次電池は、導電材としてケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラックを含む正極を備えた比較例1～3に比べて放電容量が50%低下するまでのサイクル数が2倍以上になり、サイクル数の増加に伴う放電容量の低下が少なく、優れた充放電サイクル特性を有することがわかる。

【0050】(実施例2-1～2-7) 正極として $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 粉末(活物質)と平均径 $0.2\mu\text{m}$ 、長さ $40\sim 50\mu\text{m}$ の気相法炭素繊維(黒鉛化品)とポリテトラフルオロエチレン粉末とを下記表2に示す体積比率で混合したものを用いた以外、実施例1と同様で、前述した図1に示す構造の7種のコイン型リチウム二次電\*

\*池を組み立てた。

【0051】得られた実施例2-1～2-7の二次電池について、実施例1と同様な方法により充放電回数(サイクル数)を測定した。

【0052】また、実施例2-1～2-7の二次電池について実施例1と同様なエージングを行ない、さらに $20^\circ\text{C}$ にて充電電流 $0.5\text{mA}$ で $2.5\text{V}$ まで充電させた後、放電電流 $0.5\text{mA}$ で $0.5\text{V}$ まで放電させ、それぞれ下記式に従って充放電効率を求めた。その結果を下記表2に示す。

【0053】

充放電効率(%) = (放電容量/充電容量) × 100

【表2】

	正極組成(体積比) 活物質： 導電材： 結着材	サイクル数 (回)	充放電効率 (%)
実施例2-1	100： 4： 5	256	63
実施例2-2	100： 5： 5	238	73
実施例2-3	100： 6： 5	225	80
実施例2-4	100： 8： 5	213	86
実施例2-5	100： 9： 5	209	90
実施例2-6	100： 10： 5	218	93
実施例2-7	100： 11： 5	135	91

【0054】前記表2から明らかなように気相法炭素繊維を $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 粉末(活物質)に対して5～10体積%で配合した正極を備えた実施例2-2～2-6の二次電池は、前記気相法炭素繊維が5体積%未満の実施例2-1の二次電池に比べて充放電効率が高く、かつ前記気相法炭素繊維が10体積%を超える実施例2-7の二次電池に比べてサイクル数が大きくなることがわかる。

【0055】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、優れた充放電効率やサイクル特性を有し、さらに $1.5\text{V}$

での作動が可能でニッケルカドミウム二次電池との互換性を持つ非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるコイン型非水電解液二次電池を示す断面図。

【符号の説明】

1…正極缶、  
2…正極、  
4…セパレータ、  
5…負極、  
7…負極缶。

(6)

特開2000-106187

【図1】

